

Prodn. of a technical mixt. contg. 2'-hydroxy-di:phenyl-2-phosphinic acid

Publication number: DE19522876

Publication date: 1996-11-14

Inventor: DIETRICH JOERG DR (DE); RATHFELDER PAUL DR (DE); RIECKERT HORST DR (DE)

Applicant: SCHILL & SEILACHER (DE)

Classification:






- international: **C07F9/30; C07F9/48; C07F9/6571; C07F9/6574; C08G63/692; C07F9/00; C08G63/00;** (IPC1-7): C07F9/30; C07F9/6571; C09K21/12; D06M13/285

- european: C07F9/48A4; C07F9/6571L6; C08G63/692D4

Application number: DE19951022876 19950623

Priority number(s): DE19951022876 19950623

Also published as:

 WO9700878 (A1)
 EP0833832 (A1)
 US5821376 (A1)
 EP0833832 (A0)
 EP0833832 (B1)

more >>

Report a data error here

Abstract of **DE19522876**

The prodn. of 2'-hydroxydiphenyl-2-phosphinic acid (I) in the form of a technical mixt. with 6-hydroxy-(6H)- dibenz(c.e)(1,2)-oxaphosphorin (II) comprises (a) adding o-phenylphenol to a heated mixt. of PCl₃ and a Lewis acid catalyst and then refluxing the mixt. with evolution of HCl, (b) allowing the mixt. to cool and treating it with water followed by a lower alkanol, with continuous stirring, (c) allowing the prod. to crystallise out with stirring, and (d) working up the prod. by filtration, washing and drying. The process is carried out as a one-pot reaction without isolating intermediate prods.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 195 22 876 C 1

⑤① Int. Cl.⁶:
C 07 F 9/30
C 07 F 9/6571
C 09 K 21/12
D 06 M 13/285

②① Aktenzeichen: 195 22 876.6-44
②② Anmeldetag: 23. 6. 95
④③ Offenlegungstag: —
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 14. 11. 96

DE 195 22 876 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
Schill & Seilacher GmbH & Co, 71032 Böblingen, DE

⑦④ Vertreter:
Prinz und Kollegen, 81241 München

⑦② Erfinder:
Dietrich, Jörg, Dr., 70771 Leinfelden-Echterdingen,
DE; Rathfelder, Paul, Dr., 71034 Böblingen, DE;
Rieckert, Horst, Dr., 75365 Calw, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

US	37 02 878
EP	06 32 050 A1
EP	05 82 957 A1

⑤④ Verfahren zur Herstellung eines DOP-haltigen Gemisches und dessen Verwendung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2'-Hydroxydiphenyl-2-phosphinsäure in Form eines technischen Gemisches mit 6-Hydroxy-(6H) -dibenz-(c,e)(1,2)-oxaphosphorin, das in technischem Maßstab unter Vermeidung einer Destillationsstufe einfacher und billiger als bisher als Eintopfreaktion ohne Isolierung von Zwischenprodukten durchgeführt wird, indem man

(a) PCl_3 zusammen mit einer Lewisäure als Katalysator vorlegt und o-Phenylphenol unter gleichzeitiger Erwärmung der Reaktionsmischung zugibt und die Reaktionsmischung anschließend zum Rückfluß erhitzt;

(b) die entstandene Reaktionsmischung abkühlen läßt und unter ständigem Rühren hydrolysiert, indem man zuerst mit Wasser und dann mit einem Niederalkanol versetzt;

(c) anschließend unter weiterem Rühren das Produkt auskristallisieren läßt und

(d) das erhaltene kristalline Produkt absaugt, wäscht und trocknet.

Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung des so hergestellten technischen Gemisches zur Herstellung von copolykondensierbaren Flammenschutzmitteln für Polyesterfasern durch direkte Umsetzung des Gemisches mit Itaconsäure oder Itaconsäureverbindungen, gegebenenfalls zusammen mit einem oder mehreren Diolen.

DE 195 22 876 C 1

Beschreibung

Die tautomeren Verbindungen (6H)-Dibenz-(c,e)(1,2)-oxaphosphorin-6-on (= 9, 10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid), das in der Technik im allgemeinen als "DOP" bezeichnet wird, und 6-Hydroxy-(6H)-dibenz-(c,e)(1,2)-oxaphosphorin sind bekannte Verbindungen, deren Umsetzungsprodukte mit Itaconsäure, Itaconsäureester oder Itaconsäureanhydrid als copolykondensierbare Flammenschutzmittel für Polyesterfasern in großem Umfang verwendet werden. Copolykondensierbare Flammenschutzmittel für Polyesterfasern sind solche, die bei der Polymerisation des Polyesters direkt in die Polyesterkette eingebaut werden und damit integraler Bestandteil der Polyesterkette werden. Die in die Polyesterfasern fest eingebauten Flammenschutzmittel sind naturgemäß solchen Flammenschutzmitteln weit überlegen, mit denen Polyesterfasern nachträglich ausgerüstet werden. Die Herstellung der genannten DOP-Itaconsäure-Derivate und ihre Verwendung ist beispielsweise in der DE-PS 26 46 218 beschrieben.

Aus der DE-PS 20 34 887 ist ein Verfahren zur Herstellung von DOP und zur Herstellung von 2'-Hydroxydiphenyl-2-phosphinsäure, einem Hydrolyseprodukt von DOP, bekannt, bei dem o-Phenylphenol mit Phosphortrichlorid in Gegenwart einer Lewissäure als Katalysator unter Rückfluß und unter Austritt von Chlorwasserstoff umgesetzt wird und die jeweils entstandenen Reaktionsgemische hydrolysiert werden, wonach letztlich kristalline Produkte erhalten werden. Bei der DOP-Herstellung im technischen Maßstab konnte jedoch keine der in dem genannten Patent offenbarten Verfahrensvarianten überzeugen, und zwar insbesondere aus Gründen der Arbeitsplatzsicherheit, des Umweltschutzes und der Kosten für die zur Durchführung des Verfahrens notwendigen Apparaturen.

Bei einer Variante des bekannten Verfahrens (Beispiel 1) wird Phosphortrichlorid zusammen mit o-Phenylphenol vorgelegt und in einer ersten Stufe allmählich auf 140°C erhitzt. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung wird Zinkchlorid als Katalysator zugefügt und in einer zweiten Stufe allmählich auf 210°C erhitzt. Dann muß das Reaktionsprodukt in einer dritten Stufe im Hochvakuum (195°C, 20 Torr) destilliert werden. Bei der Produktion im technischen Maßstab muß deshalb die gesamte Produktionsanlage den für Hochvakuumbetrieb vorgeschriebenen sicherheitstechnischen Anforderungen entsprechen.

Bei einer anderen Variante des bekannten Verfahrens (Beispiele 2 und 3) wird zwar die erste Stufe des Verfahrens als Eintopfreaktion durchgeführt, jedoch muß dann in der zweiten Stufe ein Überschuß an Phosphortrichlorid nachträglich über einen Zeitraum von 15 Stunden hinweg zugegeben werden, was angesichts der Gefährlichkeit dieser Chemikalie mit einem hohen sicherheitstechnischen Aufwand verbunden ist. Danach muß auf 200 bis 230°C erhitzt und anschließend wieder im Hochvakuum destilliert werden.

Die Hydrolyse des zunächst entstehenden 6-Chlor-(6H)-dibenz-(c,e)(1,2)-oxaphosphorins erfolgt nach dem bekannten Verfahren entweder dadurch, daß man den öligen Rückstand der Hochvakuumdestillation direkt auf Eis gießt oder in eine Natriumcarbonatlösung, welcher Aktivkohle zugesetzt worden ist. Beide Hydrolysevarianten sind unbefriedigend, sowohl was die Ausbeute betrifft als auch was die notwendigen Aufarbeitungsschritte (Umkristallisation, Filtration) betrifft.

Aus der EP-A-0 582 957 ist ein Verfahren zur Herstellung von 6-Chlor-(6H)-dibenz-(c,e)(1,2)-oxaphosphorin bekannt, bei dem o-Phenylphenol und der Katalysator vorgelegt und unter Rühren auf 180°C erhitzt werden. Anschließend wird dem Gemisch bei einer Temperatur zwischen 170 und 220°C das Phosphortrichlorid innerhalb von 8 bis 20 Stunden zudosiert. Das dabei anfallende Rohprodukt kann z. B. als 50%ige Lösung in Toluol oder Xylol direkt weiterverarbeitet werden. Da jedoch Phosphortrichlorid im allgemeinen im Überschuß eingesetzt wird, um die Ausbeuten zu optimieren, muß auch bei diesem bekannten Verfahren eine Vakuumdestillation (165°C, 0,17 kPa) durchgeführt werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von 2'-Hydroxydiphenyl-2-phosphinsäure in Form eines technischen Gemisches mit 6-Hydroxy-(6H)-dibenz-(c,e)(1,2)-oxaphosphorin, bei dem o-Phenylphenol mit Phosphortrichlorid in Gegenwart einer Lewissäure als Katalysator unter Rückfluß und unter Austritt von Chlorwasserstoff umgesetzt und das entstandene Reaktionsgemisch hydrolysiert wird, wonach das Produkt auskristallisiert und anschließend abgetrennt wird, dahingehend zu verbessern, daß es auch im technischen Maßstab keine Destillationsstufe, insbesondere keine Hochvakuumdestillationsstufe, erfordert, mit geringem apparativem Aufwand verbunden ist, aber gleichwohl mit hoher Ausbeute zu einem kristallinen Produkt ausreichender Reinheit führt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in einem mit Rückflußkühler und Rührer ausgestatteten Reaktor eine Eintopfreaktion ohne Isolierung von Zwischenprodukten durchgeführt wird, indem man

- (a) PCl_3 zusammen mit dem Katalysator vorlegt und o-Phenylphenol unter gleichzeitiger Erwärmung der Reaktionsmischung zugibt und die Reaktionsmischung anschließend zum Rückfluß erhitzt;
- (b) die entstandene Reaktionsmischung abkühlen läßt und unter ständigem Rühren zuerst mit Wasser und dann mit einem Niederalkanol versetzt;
- (c) anschließend unter weiterem Rühren das Produkt auskristallisieren läßt und
- (d) das erhaltene kristalline Produkt absaugt, wäscht und trocknet.

Durch die Kombination der genannten Maßnahmen wird überraschenderweise erreicht, daß das technische Gemisch in hoher Ausbeute und für die weitere Verarbeitung, insbesondere die direkte Umsetzung zu Itaconsäure-Derivaten für die Herstellung copolykondensierbarer Flammenschutzmittel für Polyesterfasern, ausreichender Reinheit ohne eine Destillationsstufe, ohne den mit Hochvakuumapparaturen verbundenen Aufwand, ohne Notwendigkeit einer Erhitzung auf über 200°C und ohne Sicherheitsschleusen für das nachträgliche Zutropfen von Phosphortrichlorid hergestellt werden kann.

Vorteilhafte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen darin, daß das PCl_3 bei einer

Temperatur zwischen 60°C und der Siedetemperatur der Reaktionsmischung (reines Phosphortrichlorid siedet bei 74,5°C unter Normalbedingungen) vorgelegt wird, daß die Reaktionsmischung in der Stufe (a) auf eine Temperatur zwischen 80°C und 160°C erhitzt wird und daß die Reaktionsmischung nach vollständiger Zugabe des o-Phenylphenols noch mindestens weitere 3 Stunden lang unter Rückfluß gehalten wird.

Vorzugsweise wird die Reaktionsmischung nach vollständiger Zugabe des o-Phenylphenols mindestens weitere 3 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 140°C und 160°C unter Rückfluß gehalten. 5

Im Hinblick auf eine gute Kristallisation des Produkts ist es ferner bevorzugt, daß man die Reaktionsmischung in der Stufe (b) auf eine Temperatur zwischen 30 und 50°C abkühlen läßt.

Als Katalysator verwendet man vorzugsweise Zinkchlorid, als Niederalkanol vorzugsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol oder Isopropanol. 10

In bezug auf die bevorzugte Weiterverarbeitung des technischen Gemisches zu copolykondensierbaren Flammenschutzmitteln für Polyesterfasern ist es vorteilhaft, in der Stufe (d) das abgesaugte kristalline Produkt mit Wasser chloridfrei zu waschen und danach zu trocknen.

Optimale Ausbeuten werden dann erhalten, wenn PCl_3 und o-Phenylphenol in einem molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 1,5 und vorzugsweise von 1 : 1,25 bis 1 : 1,35 miteinander umgesetzt werden. 15

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten technischen Gemisches zur Herstellung von copolykondensierbaren Flammenschutzmitteln für Polyesterfasern durch direkte Umsetzung dieses Gemisches mit Itaconsäure, einem Itaconsäureester oder Itaconsäureanhydrid, gegebenenfalls zusammen mit einem oder mehreren Diolen.

Anhand des nachfolgenden Reaktionsschemas wird der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren näher erläutert: 20

o-Phenylphenol (1) reagiert zunächst mit PCl_3 unter Eliminierung von 1 Mol Chlorwasserstoff (HCl). Der intermediär gebildete Ester (2) zyklisiert unter Mitwirkung des als Katalysator verwendeten Zinkchlorids zum 6-Chlor-(6H)-dibenz-(c,e)(1,2)-oxaphosphorin (3), und zwar unter Austritt eines weiteren Mols Chlorwasserstoff. Die Hydrolyse des Dihydrophenanthren-Derivats (3) führt zunächst unter Eliminierung eines dritten Mols Chlorwasserstoff zum 6-Hydroxy-(6H)-dibenz-(c, e)(1,2)-oxaphosphorin (4), welches in tautomerem Gleichgewicht mit (6H)-Dibenz-(c, e)(1,2)-oxaphosphorin-6-on (4') steht. Die weitere Hydrolyse dieser Verbindung (4) bzw. (4'), die auch "DOP" genannt wird, führt in Gegenwart eines Niederalkanols schließlich zur Ringspaltung und damit zur 2'-Hydroxydiphenyl-2-phosphinsäure (5). 25 30

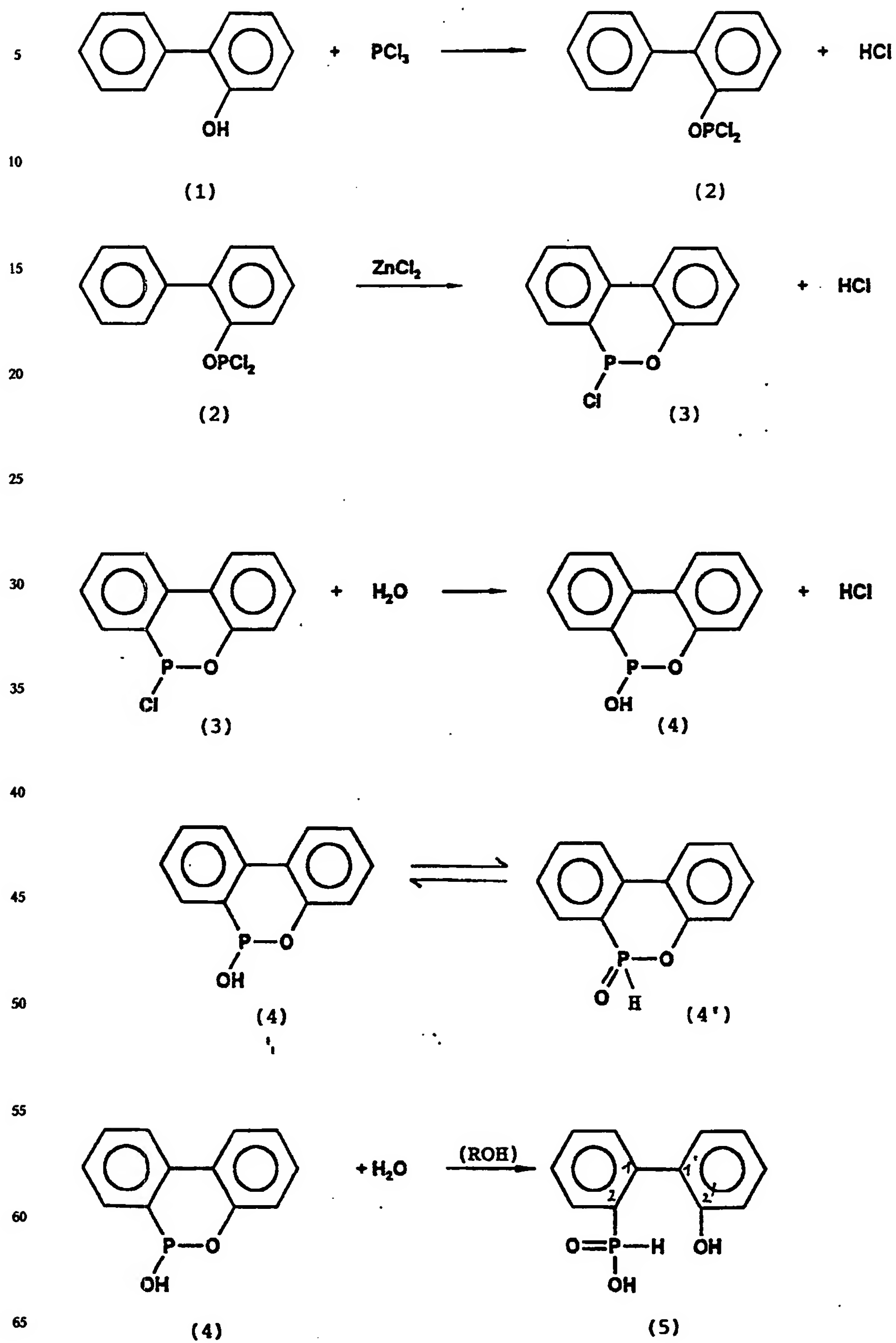
Beispiel

In einem mit Rückflußkühler und Rührer ausgestatteten Reaktor werden 102,6 l (161,5 kg; 1176,47 Mol) PCl_3 und 1,635 kg (12 Mol) ZnCl_2 bei einer Temperatur von 70°C vorgelegt. Zu dieser Mischung werden unter Wärmezufuhr 200 kg (1176,47 Mol) o-Phenylphenol gegeben, und die Reaktionsmischung wird zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung erreicht dabei eine Temperatur von etwa 150°C. Dabei wird Chlorwasserstoffgas frei, das in einem mit Wasser gefüllten Absorber aufgefangen wird. Nach 5 bis 6 Stunden hat sich das o-Phenylphenol weitgehend umgesetzt, wobei sich die Reaktionslösung allmählich gelb gefärbt hat. 35

Man läßt die Reaktionslösung auf 40 bis 50°C abkühlen und gibt dann unter ständigem Rühren 21,17 l Wasser zu. Dabei entsteht erneut Chlorwasserstoffgas, das in einem Absorber aufgefangen wird. Dann werden weitere 78 l Wasser und 156 l Ethanol unter weiterem Rühren und unter Wärmezufuhr, die die Aufrechterhaltung einer Temperatur von etwa 50°C gewährleistet, unter Rühren zugegeben. Beim Abkühlen kristallisiert das Produkt aus. Es wird über eine Filternutsche abfiltriert, mit Wasser chloridfrei gewaschen und getrocknet. Man erhält ein technisches Gemisch aus 2'-Hydroxydiphenyl-2-phosphinsäure und 6-Hydroxy-(6H)-dibenz-(c, e)(1,2)-oxaphosphorin in Form eines weißen kristallinen Pulvers. 40 45

Ausbeute: 85%.

Reaktionsschema



Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 2'-Hydroxydiphenyl-2-phosphinsäure in Form eines technischen Gemisches mit 6-Hydroxy-(6H)-dibenz-(c, e)(1,2)-oxaphosphorin, bei dem o-Phenylphenol mit Phosphortrichlorid in Gegenwart einer Lewissäure als Katalysator unter Rückfluß und unter Austritt von Chlorwasserstoff umgesetzt und das entstandene Reaktionsgemisch hydrolysiert wird, wonach das Produkt auskristallisiert und anschließend abgetrennt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß in einem mit Rückflußkühler und Rührer ausgestatteten Reaktor eine Eintopfreaktion ohne Isolierung von Zwischenprodukten durchgeführt wird, indem man
 - (a) PCl_3 zusammen mit dem Katalysator vorlegt und o-Phenylphenol unter gleichzeitiger Erwärmung der Reaktionsmischung zugibt und die Reaktionsmischung anschließend zum Rückfluß erhitzt;
 - (b) die entstandene Reaktionsmischung abkühlen läßt und unter ständigem Rühren zuerst mit Wasser und dann mit einem Niederalkanol versetzt;
 - (c) anschließend unter weiterem Rühren das Produkt auskristallisieren läßt und
 - (d) das erhaltene kristalline Produkt absaugt, wäscht und trocknet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das PCl_3 bei einer Temperatur zwischen 60°C und der Siedetemperatur der Reaktionsmischung vorgelegt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktionsmischung in der Stufe (a) auf eine Temperatur zwischen 80° und 160°C erhitzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktionsmischung nach vollständiger Zugabe des o-Phenylphenols noch mindestens weitere 3 Stunden lang unter Rückfluß gehalten wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktionsmischung nach vollständiger Zugabe des o-Phenylphenols noch mindestens weitere 3 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 140°C und 160°C unter Rückfluß gehalten wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Reaktionsmischung in der Stufe (b) auf eine Temperatur zwischen 30 und 50°C abkühlen läßt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Katalysator Zinkchlorid verwendet wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Niederalkanol Methanol, Ethanol, n-Propanol oder Isopropanol verwendet wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der Stufe (d) das abgesaugte kristalline Produkt mit Wasser chloridfrei gewaschen und dann getrocknet wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß PCl_3 und o-Phenylphenol in einem molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 1,5 miteinander umgesetzt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß PCl_3 und o-Phenylphenol in einem molaren Verhältnis von 1 : 1,25 bis 1 : 1,35 miteinander umgesetzt werden.
12. Verwendung des gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten technischen Gemisches zur Herstellung von copolykondensierbaren Flammenschutzmitteln für Polyesterfasern durch direkte Umsetzung des Gemisches mit Itaconsäure, einem Itaconsäureester oder Itaconsäureanhydrid, gegebenenfalls zusammen mit einem oder mehreren Diolen.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)